資料5

# ３．全窒素自動計測器

## 3.1 自動計測器の最大目盛値

自動計測器の最大目盛値の設定に当たっては、単純にＣ値から決めず、総量への影響を考慮して、年間の実際の濃度変動から最適な最大目盛値を決めることを基本とする。

その際、特定排出水の年間を通じた最大濃度を含み、かつ常用濃度において総量規制で必要とされる精度が満足されるように、最大目盛値を設定することが望ましい。

しかしながら、排出水の濃度変動が著しく大きい場合、自動計測器の最大目盛値を最大濃度に合わせると低濃度時の測定精度が悪くなるという側面もある。そのため、排水処理施設が適切に稼働しているにも関わらず濃度変動が著しく大きい等、最大目盛値の決定が困難な場合や、排出水の最大濃度が常用濃度の５倍を超えるような場合（いずれも最大濃度がＣ値を大きく下回る場合を除く。）には、以下の手順で排出水の濃度の平準化を検討する。

(1) 濃度変動が著しく大きくなっている要因を明らかにし、その上で、濃度変動を低減させるための手法を検討する。

(2) (1)による対応が出来ない場合は、例えば以下のような計測誤差を減じる測定方法等による対応が可能か否か検討を行う。

①定期的補修時等、濃度変動が著しい時期が年数回程度ある場合は、コンポジットサンプラーにより流量に比例して採水し、指定計測法により測定する。

②予め変動の予測が可能で、かつ、自動計測器の計測ラインを２ライン仕様としている場合は、排水中の濃度に対応して計測ラインを切り替える。

（備考）濃度変動の低減手法

①濃度変動が著しく大きくなっている要因が生産方式等による場合は、以下のような方法を検討する。

（ア）製造ラインからの排出水そのものの濃度をできるだけ平準化できないか検討する。

（イ）排水処理施設等を工夫し、濃度を平準化して排水を流すような対応を検討する。

②濃度変動が著しく大きくなる要因が製造工程での誤操作等の場合は、是正処置を講ずる。

〔製造工程での誤操作等の例：高濃度廃液は貯留し、処理は外部業者に委託することとなっていたが、現場担当者の判断で、時々、場内排水路に廃液を流していた。〕

## 3.2 性能基準と管理基準等

特定排出水の全窒素に関する汚染状態の計測に用いる自動計測器は、導入時に一定の性能（性能基準）を満足していること、その後の稼働時においても一定の性能（管理基準）が維持されていることが必要である。

以下に、自動計測器の性能基準及び管理基準を示す。

### 3.2.1 性能基準

性能基準を表 3-1 に示す。

表 3-1 は、導入時に自動計測器が満足していなければならない性能を示すものである。

性能基準において、ゼロ校正液及び標準試料溶液の計測は、自動計測器の基本性能を確認するものであり、実試料の計測はその試料への適合性を確認するものである。

なお、性能基準を満たしているか否かの試験（以下、「性能基準試験」という。）の手順については、3.3.2 を参照のこと。

表 3-1　性能基準

| 計測対象 | 計測回数 | 繰返し計測における許容差 |
|---|---|---|
| ゼロ校正液 | 3 回以上 | 自動計測器による計測値の平均値に対する各計測値の FS 誤差(1)（FS；最大目盛値）が±5%FS 以内であること |
| 標準試料溶液 | 3 回以上 | 標準試料溶液濃度に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率(2)が±10%以内、又はその差が±0.10mgN／L 以内であること |
| 実試料 | 3 回以上 | 指定計測法(3)による測定値（3 回以上）の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率(4)が±10%以内、又はその差が±0.10mgN／L 以内であること |

注(1) ゼロ校正液試験での FS 誤差は、次式により求める。

$$\text{FS誤差(\%FS)} = \frac{[\text{自動計測器の各計測値}] - [\text{自動計測器の計測値の平均値}]}{[\text{自動計測器の最大目盛値}]} \times 100$$

(2) 標準試料溶液試験での誤差率は、次式により求める。

$$\text{誤差率(\%)} = \frac{[\text{自動計測器の計測値の平均値}] - [\text{標準試料溶液濃度}]}{[\text{標準試料溶液濃度}]} \times 100$$

(3) 全窒素の指定計測法は、総和法(JIS K 0102 45.1)及び紫外吸光光度法(JIS K 0102 45.2)である。

(4) 実試料試験での誤差率は、次式により求める。

$$\text{誤差率(\%)} = \frac{[\text{自動計測器の計測値の平均値}] - [\text{指定計測法の測定値の平均値}]}{[\text{指定計測法の測定値の平均値}]} \times 100$$

（備考）実試料試験は、最大目盛値の 50%付近の濃度で行うことを基本とする。(実試料の採取については、3.3.2 の（注意事項）を参照)

なお、最大目盛値の 50%未満の濃度で試験を行った場合、許容差の判定は、誤差率に代えて FS 誤差(FS；最大目盛値)により行ってもよい。この場合、FS 誤差が±5%FS 以内であること、又は指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の差が±0.10mgN／L 以内であること。

$$\text{実試料試験での FS 誤差(\%FS)} = \frac{\text{［自動計測器の計測値の平均値］－［指定計測法の測定値の平均値］}}{\text{［自動計測器の最大目盛値］}} \times 100$$

### 3.2.2 管理基準

管理基準を表 3-2 に示す。

表 3-2 は、稼働時に自動計測器が満足していなければならない性能を示すものである。

なお、指定計測法による測定試料と自動計測法による計測試料の同一性が確保できる場合に限り、表 3-2 の管理基準に代えて、表 3-3 の保守基準によることも可能である。

ここで、ゼロ校正液及び標準試料溶液の計測は、自動計測器の基本性能を確認するものであり、実試料の計測はその試料への適合性を確認するものである。

管理基準を満たしているか否かの試験（以下、「管理基準試験」という。）は、稼働中の自動計測器については定期的に行う。また、オーバーホール時や、排水の内容が大きく変化した場合、あるいは故障の修理や改造後等、計測条件が大きく変化した際にもこの試験を行う。

なお、管理基準を満足していないことが確認された場合には、取扱説明書に従って自動計測器を点検し、また、試料の水質変動も考慮して再度試験を行う。その結果が管理基準を満足していることを確認した後、計測に使用する。

管理基準試験の手順については 3.3.2 を、保守基準を満たしているか否かの試験(以下、「保守基準試験」という。）の手順については 3.3.3 を参照のこと。

表 3-2　管理基準

| 計測対象 | 計測回数 | 繰返し計測における許容差 |
|---|---|---|
| ゼロ校正液 | 3 回以上 | 自動計測器による計測値の平均値に対する各計測値の FS 誤差が±5%FS 以内であること |
| 標準試料溶液 | 3 回以上 | 標準試料溶液濃度に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率が±15%以内、又はその差が±0.15mgN／L 以内であること |
| 実試料 | 3 回以上 | 指定計測法による測定値（3回以上）の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率が±15%以内､又はその差が±0.15mgN／L以内であること |

（備考）実試料試験は、最大目盛値の 50%付近の濃度で行うことを基本とする。(実試料の採取については、3.3.2 の（注意事項）を参照)

なお、最大目盛値の 50%未満の濃度で試験を行った場合、許容差の判定は、誤差率に代えて FS 誤差(FS；最大目盛値)により行ってもよい。この場合、FS 誤差が±7.5%FS 以内であること、又は指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の差が±0.15mgN／L 以内であること。

保守基準を表 3-3 に示す。

表 3-3 は、稼働中の自動計測器の保守状態を簡便に判断する基準である。ただし、この基準を用いることができるのは、指定計測法による測定試料と自動計測法による計測試料の同一性が確保できる場合に限る。

表 3-3　保守基準

| 計測対象 | 計測回数 | 頻度 | 計測における許容差 |
|---|---|---|---|
| 実試料 | １回以上 | 概ね月１回程度(１ヶ月の間に排水濃度が大きく変動する場合には頻度を多くする等実態に応じて検討) | 指定計測法による測定値（1回以上）の平均値に対する自動計測器による計測値（1回以上）の平均値の誤差率が±15%以内、又はその差が±0.15mgN／L 以内であること |

(注意事項)

(1)排水の濃度の変動が大きい事業場の場合、試験は排水の濃度が高い時に行う。

(2)試験は、定期的保守･点検の前に行う。また、自動校正機能をもつ自動計測器の場合は、自動校正が実行される前に行う。

（備考）表 3-2 管理基準の備考と同じ。

## 3.3 性能基準試験及び管理基準試験等

自動計測器が性能基準及び管理基準を満たしているか否かは、ゼロ校正液及びスパン校正液で自動計測器の目盛校正を行った後、ゼロ校正液、標準試料溶液及び実試料をそれぞれ3回以上計測し、その繰返し計測における許容差から確認する。

### 3.3.1 ゼロ校正液、スパン校正液、標準試料溶液及び実試料の調製

(1) ゼロ校正液

ゼロ校正液はJIS K 0557で規定する水の種別A3の水で、窒素化合物を含まないものを用いる。

このゼロ校正液は、自動計測器の目盛校正及びゼロ校正液の繰返し計測における許容差の試験に用いるほか、スパン校正液、標準試料溶液の調製に用いる。

(2) スパン校正液

スパン校正液は、スパン校正原液を自動計測器の最大目盛値に見合う濃度（例えば 80～100%）に希釈して用いる。以下にスパン校正原液及びスパン校正液の調製方法の例を示す。詳細については自動計測器の取扱説明書を参照する。

①スパン校正原液

スパン校正原液として窒素濃度200mgN／Lの硝酸カリウム溶液を、次のとおり調製する。

JIS K 8548に規定する硝酸カリウムをあらかじめ105～110℃で約3時間加熱し、デシケーター中で放冷する。そのうち1.444gをとり、少量のゼロ校正液に溶かして、全量フラスコ1000mLに入れ、ゼロ校正液を標線まで加える。

②スパン校正液

スパン校正原液をゼロ校正液で希釈して調製する（表3-4のスパン校正液調製表（例）参照）。例えば10mgN／Lのスパン校正液の場合には、スパン校正原液50mLを全量フラスコ1000mLにとり、ゼロ校正液を標線まで加える。

このスパン校正液は、自動計測器の目盛校正に用いる。

表3-4　スパン校正液調製表（例）

| スパン校正液濃度(mgN/L) | 全量フラスコ(mL) | スパン校正原液の採取量( mL) |
|---|---|---|
| 2.0 | 1000 | 10 |
| 5.0 | 1000 | 25 |
| 10 | 1000 | 50 |
| 20 | 500 | 50 |
| 50 | 200 | 50 |
| 100 | 200 | 100 |
| 200(1) | ――― | ――― |

注(1)　200mgN／Lについてはスパン校正原液をそのまま用いる。

(3) 標準試料溶液

標準試料溶液は、標準試料原液を自動計測器の計測範囲に見合う濃度（例えば最大目盛値の中央値付近の濃度）に希釈して用いる。

①標準試料原液

標準試料原液として窒素濃度 200mgN／L の L-グルタミン酸・硫酸アンモニウム混合液(L-グルタミン酸:100mgN／L・硫酸アンモニウム 100mgN／L)を、次のとおり調製する。

JIS K 9047 に規定する L-グルタミン酸（105℃で 3 時間乾燥後、シリカゲルを入れたデシケーター内で放冷したもの)1.050g を約 60℃のゼロ校正液約 300mL に溶かし、冷却した後、JIS K 8960 に規定する硫酸アンモニウム（105℃で 3 時間乾燥後、シリカゲルを入れたデシケーター内で放冷したもの）0.472g を溶かして全量フラスコ 1000mL に入れ、ゼロ校正液を標線まで加える。

②標準試料溶液

標準試料原液をゼロ校正液で希釈して調製する（表 3-5　標準試料溶液調製表（例）参照）。

例えば 10mgN／L の標準試料溶液を調製する場合には、標準試料原液 50mL を全量フラスコ 1000mL にとり、ゼロ校正液を標線まで加える。

この標準試料溶液は、自動計測器による標準試料溶液の繰返し計測における許容差の試験に用いる。

表 3-5　標準試料溶液調製表（例）

| 標準試料溶液濃度(mgN/L) | 全量フラスコ(mL) | 標準試料原液の採取量(mL) |
|---|---|---|
| 2.0 | 1000 | 10 |
| 5.0 | 1000 | 25 |
| 10 | 1000 | 50 |
| 20 | 500 | 50 |
| 50 | 200 | 50 |
| 100 | 200 | 100 |
| 200(1) | ――― | ――― |

注(1)　200mgN／L については標準試料原液をそのまま用いる。

(4) 実試料

試料採取装置から自動計測器の試料水槽に導入される試料を、実試料として必要量採取する。

採取した試料は十分かくはんして懸濁物を均一に分散させ、自動計測器による計測用及び指定計測法による測定用の二つに分割する。

### 3.3.2 性能基準試験及び管理基準試験の手順

(1) 目盛校正

目盛校正は、自動計測器内各部の汚れ等を除去した後に行う。目盛校正は、ゼロ校正及びスパン校正によって行う。自動計測器の一般的なゼロ及びスパン校正の手順の例を図 3-1 に示す。詳細は取扱説明書を参照する。

(2) ゼロ校正液の計測

ゼロ校正液を 3 回以上計測し、その計測値の平均値に対する各計測値の差が、表 3-1 及び表 3-2 の基準を満足していることを確認する。

(3) 標準試料溶液の計測

標準試料溶液を 3 回以上計測し、標準試料溶液濃度に対する計測値の平均値の差が、表 3-1 及び表 3-2 の基準を満足していることを確認する。

(4) 実試料の計測

実試料を十分かくはんして 3 回以上計測し、その平均値を求める。

次項(5)に記してある指定計測法による測定値の平均値に対する計測値の平均値の誤差率又はその差が、表 3-1 及び表 3-2 の基準を満足していることを確認する。

(5) 指定計測法による測定

自動計測器により計測したものと同一の実試料を、全窒素の指定計測法により 3 回以上測定する。

(注意事項)

(1) 標準試料試験

①標準試料溶液は、性能基準試験及び管理基準試験の直前に調製して使用する。

②標準試料溶液をやむを得ず保存する場合は、暗所で冷蔵保存する。
保存期間が比較的長期（１ヶ月以内）に及んだ場合は、性能基準試験及び管理基準試験の直前に指定計測法により濃度の確認を行う。

③長期間(1 ヶ月以上)保存した標準試料溶液は、性能基準試験及び管理基準試験には使用しない。

④りん標準試料には窒素成分を含むため、窒素標準試料溶液とりん標準試料溶液を混合して使用する場合は注意が必要である。

(2) 実試料試験

①実試料の採取については、下記の事項に注意する。

a)試料の全窒素の濃度変動が大きい場合は、負荷量への影響が大きい濃度範囲の試料を採取する。

b)最大目盛値の 50%付近の濃度の試料を採取することが極めて困難な場合であっても、採取時間や採取場所を変える等、採取方法を工夫して、最大目盛値の 20%以上の濃度の試料を採取する。

c) 最大濃度がＣ値を大きく下回る場合は、相対的に高濃度な排出水が排出され

ている時に採取し、これを試料とする。

②自動計測器による計測及び指定計測法による測定は、いずれも試料採取後速やかに行う。

③試料は、自動計測器に付属しているストレーナ以外の試料採取装置を通さずに自動計測器に導入する。このとき、必要に応じてスターラー等でかくはんし、試料の均一性を確保する。

④試料導入経路を自動洗浄する機能のある自動計測器では、洗浄水が試料採取口へ戻る場合がある。オフラインで計測するときは、洗浄水が試料に混入することを防ぐため、自動洗浄機能をオフに切り替える。

⑤許容差を外れた場合には、自動計測器の点検とともに、指定計測法の操作、純水（ゼロ校正液、試料及び試薬の希釈水）の水質、試薬の濃度及び不純物、スパン校正液の濃度、試料の変質などについて検討する。

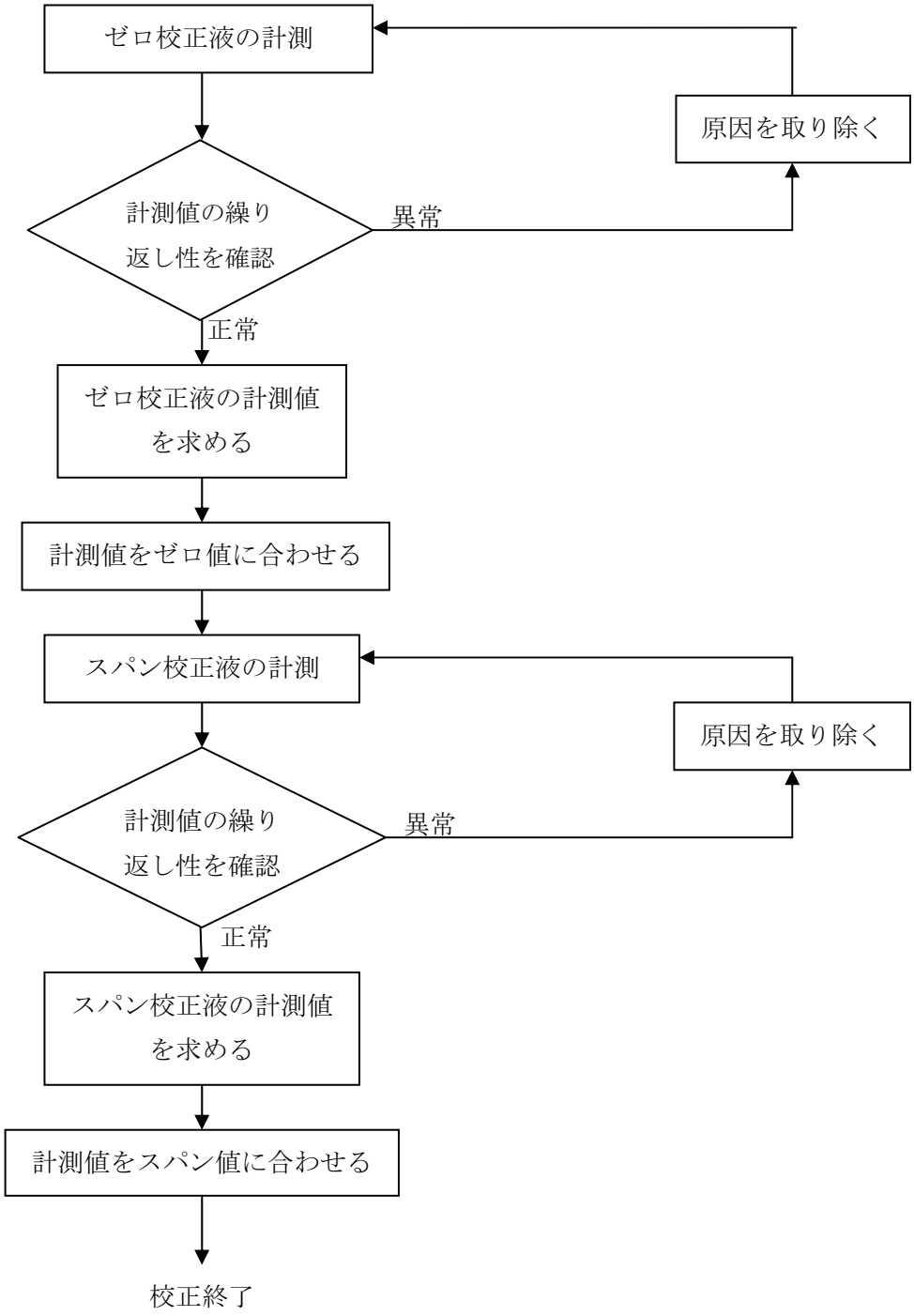


図 3-1　ゼロ及びスパン校正の手順(例)

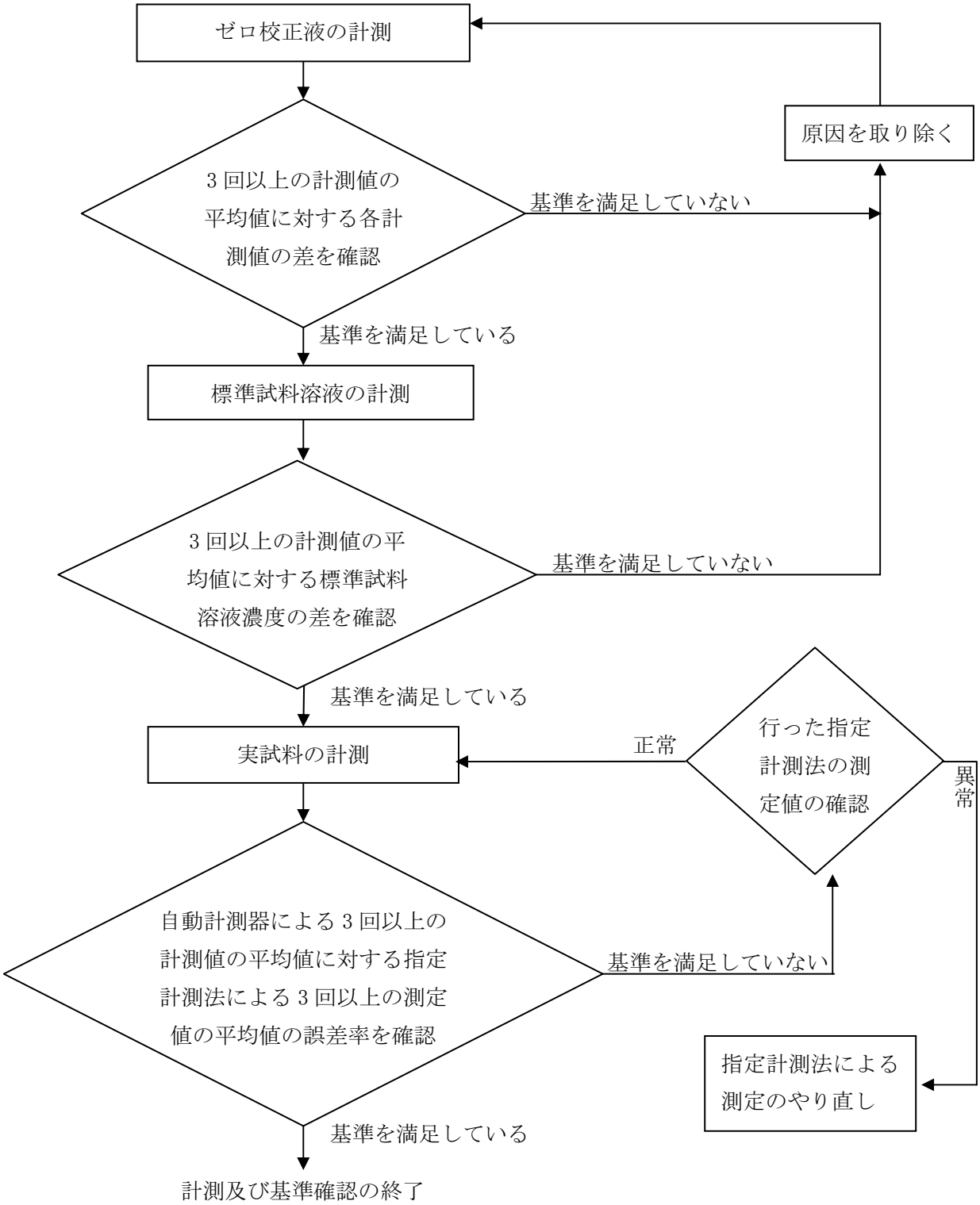


図3-2　性能基準試験及び管理基準試験の手順（例）

### 3.3.3 保守基準試験の手順

保守基準試験は、以下の(1)～(3)のいずれかの方法によって行う。(1)の方式で行うことを基本とするが、排水の濃度変動が少ない等により、自動計測器による計測用と指定計測法による測定用の試料の同一性を容易に確保できる場合は、(2)又は(3)のオンラインによる試験によってもよい。

(1) 1回採水オフライン試験

この試験は、自動計測器が試料採取装置と切り離され、自動的に試料が導入できない状態（オフライン）で行う。

① 自動計測器の試料水槽に導入される試料の必要量を容器に採取し、自動計測器によりオフラインの状態で計測する。

② 自動計測器での計測に用いた試料と同一の試料を、全窒素の指定計測法によって1回以上測定する。

③ 指定計測法による測定値の平均値を求め、その平均値に対する自動計測器による計測値の誤差率 又は計測値の差が表3-3の許容差を満足していることを確認する。

④ 許容差を満足しなかった場合には、自動計測器の点検、校正、整備を行った後、再試験を行う。または管理基準試験を行う。

(2) コンポジットオンライン試験

この試験は、自動計測器が試料採取装置を通じて自動的に試料の導入ができる状態（オンライン）で行う。

また、この試験は、保守基準の試験に要する時間内での試料の濃度変動が小さい場合に適用する。

① 自動計測器への試料の導入と同時に、同一試料を指定計測法による測定用の試料として必要量採取する。

② 指定計測法に用いる試料と同一の試料について、自動計測器による計測値を記録する。

③ ①、②の操作を3回以上行う。

④ 指定計測法用として採取した各試料から同量ずつを分取して混合し、混合試料とする。

⑤ 全窒素の指定計測法により、混合試料を1回以上測定する。

⑥ 指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の平均値の誤差率又は平均値の差が表3-3の許容差を満足していることを確認する。

⑦ 許容差を満足しなかった場合には、自動計測器の点検、校正、整備を行った後、

再試験を行う。または管理基準試験を行う。

(3) 1回採水オンライン試験

この試験は、自動計測器が試料採取装置を通じて自動的に試料の導入ができる状態（オンライン）で行う。

また、この試験は、保守基準の試験に要する時間内における試料の濃度変動が、極めて小さい場合に適用する。

① 自動計測器の試料の導入と同時に、同一試料を指定計測法による測定用の試料として必要量採取する。

② 指定計測法による測定用の試料と同一の試料について、自動計測器による計測値を記録する。

③ 全窒素の指定計測法により、採取試料を1回以上測定する。

④ 指定計測法による測定値の平均値に対する自動計測器による計測値の誤差率又は計測値の差が表3-3の許容差を満足していることを確認する。

⑤ 許容差を満足しなかった場合には、自動計測器の点検、校正、整備を行った後、再試験を行う。または管理基準試験を行う。